

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06116258 A**

(43) Date of publication of application: **26.04.1994**

(51) Int. Cl **C07D311/62**

B01D 61/02, B01D 61/14, B01D 61/58, B01D 71/02

// A23F 3/16

(21) Application number: **04292135**

(22) Date of filing: **06.10.1992**

(71) Applicant: **NIKKEN FOOD KK**

(72) Inventor: **OCHI HIROTOMO
TAKEUCHI MASAO
KUSHIMA SACHIHIRO**

**(54) PRODUCTION OF LOW-CAFFEINE GREEN
TEA LEAF CATECHINS WITH LOW-CAFFEINE
CONTENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To efficiently and continuously mass-produce catechins from a green tea leaf without using

an organic solvent.

CONSTITUTION: The objective method for producing green tea leaf catechins with low caffeine content is to treat a green tea extract solution by a combination of a ceramic membrane with an ultrafiltration membrane and a reverse osmosis membrane.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-116258

(43) 公開日 平成6年(1994)4月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 311/62		7252-4C		
B 0 1 D 61/02	5 0 0	8014-4D		
61/14	5 0 0	8014-4D		
61/58		8014-4D		
71/02		9153-4D		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-292135

(22) 出願日 平成4年(1992)10月6日

(71) 出願人 591137031

日研フード株式会社

静岡県袋井市春岡723-1

(72) 発明者 越智 宏倫

静岡県袋井市春岡723番地の1 日研フ
ード株式会社内

(72) 発明者 竹内 征夫

静岡県袋井市春岡723番地の1 日研フ
ード株式会社内

(72) 発明者 九島 祥弘

静岡県袋井市春岡723番地の1 日研フ
ード株式会社内

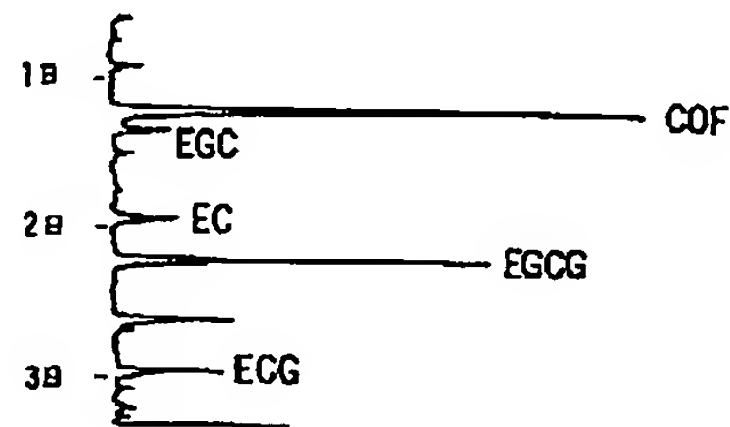
(74) 代理人 弁理士 鈴木 正次

(54) 【発明の名称】 低カフェインの茶葉カテキン類の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 この発明は、茶葉からカテキン類を効率よく連続的に、かつ有機溶剤を使用することなく安全大量生産することを目的としたものである。

【構成】 茶抽出液をセラミック膜、限外濾過膜、逆浸透膜を組み合わせ処理する低カフェインの茶葉カテキン類の製造方法。



COF: カフェイン

EGC: エピガロカテキン

EC: エピカテキン

EGCG: エピガロカテキンガレート

ECG: エピカテキンガレート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 茶抽出液をセラミック膜、限外濾過膜、逆浸透膜を組み合わせて処理することを特徴とした低カフェインの茶葉カテキン類の製造方法。

【請求項2】 セラミック膜、限外濾過膜、逆浸透膜の組み合わせは、荷電性合成高分子をスキン層にした逆浸透膜により選択的にカフェインを膜分離させることを特徴とした請求項1記載の低カフェインの茶葉カテキン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、エタノール、アセトン、クロロホルム、酢酸エチルなどの有機溶剤を使用することなく、水抽出液をセラミック膜、限外濾過膜、逆浸透膜を組み合わせて処理する低カフェインの茶葉カテキン類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、茶葉よりのカテキン類（エピガロカテキン（EGC）、エピカテキン（EC）、エピガロカテキンガラート（EGCG）、エピカテキンガラート（ECG）図1参照）製造に関しては、特開平3-14572号、特開昭61-130285号、特開昭56-38591号、などに報告されている。

【0003】 いずれも、エチルアルコールもしくは、酢酸エチル、アセトン、クロロホルム、n-ブタノール、メチルイソブチルケトンなどの有機溶剤を用いる事と操作が煩雑で効率も好ましくない。また、有機溶剤を使用しない方法として、限外濾過膜を通過させる方法（特開平2-6499号）が報告されている。

【0004】

【発明により解決すべき課題】 前記各公知の技術中前者は、いずれも、エチルアルコールもしくは、酢酸エチル、アセトン、クロロホルム、n-ブタノール、メチルイソブチルケトンなどの有機溶剤を用いる事と操作が煩雑で効率も好ましくない。また後者は、限外濾過膜の通過のみであって、未だ不十分であった。

【0005】 本発明は、茶葉よりカテキン類を有機溶剤を使用する事なく、効率よく抽出し、安定性が高く、かつ経済的に得る方法として開発されたものである。茶葉より抽出したカテキン類は、抗酸化作用、抗菌作用、抗腫瘍作用、抗高コレステロール作用、抗う蝕作用、抗高血糖作用を有するなど、その生理活性が多く報告されている。その作用は、幅広く、有効性の高い食品素材であるカテキンを安値で安全性の高いものを提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、有効性と安全性を高めるために、カフェインの混合量を極力抑え、有機溶剤を使用せず、食品として安全なものとするものである。茶葉中での脱カフェインは、熱水、有機溶剤によ

って抽出されるもの、また、ゲルビーズを用いた方法（特開平3-14572号）が知られているのみである。しかし、ゲルビーズを用いた方法は、経済的に大量生産には不向きであり、商品化されていない。茶葉には、抹茶でカフェインが4.62%（乾物中）含まれる（カフェインの知識；阿南豊正）。しかし、茶葉を熱水で抽出した場合には、抽出液中のカフェインの含有量は、熱水で抽出される成分が茶葉の固形分より少ないため、抹茶で約31%、煎茶で約22%となる。そこで本発明では、粗カテキン粉末中に含まれる、カフェインの量を5%以下とし、有機溶剤を使用せず、特に、熱水抽出液によって製造することと、セラミック膜、限外濾過膜、逆浸透膜を使用することにより、安全で効率よくカテキン類を製造することにある。また、原料となる茶葉は、91年度、荒茶として全国で、93000トンの生産があり、そのうち4番茶、秋冬番茶の生産は、5200トン（5.6%）であった（統計月報、91年10月号）。しかし、4番茶、秋冬番茶は、荒茶として収穫されるもの以外に、刈り捨てられるものも多く、その利用価値、商品価値は低い。その4番茶、秋冬番茶を原料として、使用することにより、4番茶、秋冬番茶の付加価値を高め、有効に利用されていない資源の有効活用および、粗カテキン粉末を商品として、低価格で提供できる利点がある。

【0007】 本発明では、4番茶又は、秋冬番茶を2mmから4mmの大きさに粉碎し、5倍から30倍の加水を行い、120rpmから150rpmの撹拌を行い、75℃から90℃で、15分から30分抽出を行う。この液を5Gから10G程度の遠心分離機で、茶がらと抽出液に分離する。この抽出液は、固形分1%から3%のカテキン類、カフェイン、クロロフィル、アミノ酸、タンパク質、糖などを含んだ液である。この液を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）によって成分を分析したところ、図2のようになった。この液より、カテキン類を効率、収率よく回収し、純度の高い粗カテキン粉末を作るためには、カフェインの除去、カテキン類とカフェイン以外の物質の除去が必要となる。本発明では、以下の手段を用いることにより、それが可能となった。即ちカテキン類とカフェイン以外の物質の除去として、まず、茶抽出液をセラミック膜に通過させ、粒子の大きさが、0.1μm以上の区分と、0.1μm以下の区分に分ける。この0.1μm以下の区分は、茶褐色透明な液であり、粘性もかなり小さくなり、作業性が向上する。次に、この0.1μm以下の区分を、限外濾過膜にて処理する。限外濾過膜は、分画分子量6000から1000のものをを用い、通過した区分と、通過しない区分とに分ける。通過した区分には、主としてカテキン類、カフェイン成分が含まれ、通過しない区分には、主としてタンパク質、糖などの成分が含まれる。ついで逆浸透膜を用い、再度、分子量500以下の区分と500以上の区分

に分離する。段階的な分子分画操作をすることで、各膜のつまりを抑え、効率よく分角することが可能となった。

【0008】また、カテキン類およびカフェイン以外の物質をなるべく取り除くことは、この方法における粗カテキン類を得るための重要な点である。各精製段階で、カテキン類およびカフェイン以外の物質を取り除くことは、次の工程での膜に対する負担を軽減し、効率を上げることにもつながる。また、成分的にも、カテキン類の含有比率を上げることとなり、乾燥した場合の粗カテキン類の含有量を増大させる。また、この段階までの操作で、いかにカテキン類およびカフェイン以外の物質を取り除くことができるかにより、以下の操作を有効にする。

【0009】分子量500以下の区分の成分は、HPLCを用いて分析した結果、図3のようになった。図3のように、この分子量500以下の区分の成分は、カテキン類とカフェインが混在しており、まだ実用には適さない。

【0010】そこで、カテキン類とカフェインの分子量差による分離を試みたカフェインの分子量は、194であり、カテキン類は、表1に示すように、290から458で、カテキン類とカフェインの分子量には差がある。

【0011】

【表1】

表1 カテキン類の分子量

物 質	分子量
エピガロカテキン	306
エピカテキン	290
エピガロカテキンガレート	458
エピカテキンガレート	442

【0012】通常の逆浸透膜で分離を試みたが、カテキン類とカフェインの分離は不可能であった。

【0013】本発明では、カテキン類とカフェインの電気的な性質の違いに注目し、この性質の違いを有効に利用することで、荷電性合成高分子成分をスキン層にした特殊な逆浸透膜を用い、カフェインを主に通過させることにより、粗カテキン類を主成分とする液を得ることに成功した。

【0014】本発明によれば、含有量90%以上の粗いカテキン粉末が得られ、高純度の安全性の高いものの生産が可能となった。

【0015】すなわち、本発明では、カテキン類とカフェインを選択的に分離する膜の利用が必要であり、通常の限外濾過膜、および逆浸透膜では不可能な技術を可能とした。通常の逆浸透膜では、カフェインを選択的に通

過させることは不可能であったが、膜を負に荷電させた逆浸透膜を使用した場合は、選択的にカフェインを通過させることが可能であった。この膜は、スルホン酸基を含有する荷電性合成高分子をスキン層にした逆浸透複合膜である。この膜の荷電性基により、カテキン類とカフェインの荷電の差を識別し、カフェインを選択的に透過させるものと思われる。

【0016】

【発明の効果】本発明は、茶葉より、カテキン類を効率よく連続的に有機溶剤を使用しないで、安全性の高いものを製造することができる。食品として、また、生理的、薬理的素材として、広く利用可能なものである。原料は、2番茶以降の茶葉が適しており、特に4番茶、秋冬番茶などの有効に利用されていない茶資源の有効活用にもつながり、経済的效果が高い。

【0017】以下の実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

【0018】

【実施例1】4番茶原料50kgに、1000Lの熱水を加え、80度で20分間、120rpmの撹拌を行いながら抽出を行った。遠心分離機(500rpm)にて、茶がらとエキス成分を分離した。この分離によって700kgのエキス成分(A液)を得た。A液を0.1μmのセラミック膜(日本ガイシ株式会社:MF-0.1)を通過させ、630kgの膜通過液(B液)を得た。B液を、分子分画量3000の限外濾過膜(旭化成:SEP膜)を通過させ、600kgの分子量3000以下の区分(C液)を得た。ついで、C液を逆浸透膜(メンブレンプロダクト:R-10)を通過させ、570kgの分子量500以下の区分(D液)を得た。次に、このD液を、荷電性合成高分子をスキン層にした逆浸透膜(日東電工:NTR-7400)でカフェインを選択的に通過させ、500kgの粗カテキン溶液(E液)を得た。この粗カテキン液を凍結乾燥し、5kgの粗カテキン粉末が得られた。この粉末カテキンの成分値は、表2に示した。

【0019】

【表2】

表2 カテキン粉末の分析値

物 質	含有量(重量%)
カフェイン	4.8
エピガロカテキン	35.3
エピカテキン	8.2
エピガロカテキンガレート	40.4
エピカテキンガレート	7.4
その他	3.9

【0020】また、各工程における液(A液、B液、C

液、D液、E液)成分は、表3に示した。

*【表3】

【0021】

*

表3 精製工程における各通過液の分析値

区分 物質	A液	B液	C液	D液	E液
カフェイン	34.2	31.43	28.32	24.06	19.21
エピガロカテキン	160.65	152.69	145.04	141.98	141.37
エピカテキン	36.83	35.09	33.35	32.77	32.77
エピガロカテキンガレート	249.61	224.42	206.56	185.95	161.74
エピカテキンガレート	36.24	32.71	31.38	30.06	29.61
その他	1204.65	590.28	153.47	16.04	15.61

【0022】カテキン類の収率は、75.62%、カフェインの除去率は、44.99%、カテキン類およびカフェイン以外の物質の除去率は、98.70%となった。

【0023】

【実施例2】紅茶原料50kgに対して、熱水1000Lを加え、80度で20分間、120rpmで攪拌を行いながら抽出を行った。遠心分離機(500rpm)にて、茶がらとエキス成分を分離した。この分離によって715kgのエキス成分(A液)を得た。A液を0.1μmのセラミック膜(日本ガイシ株式会社:MF-0.1)を通過させ、682kgの膜通過液(B液)を得た。B液を分子分画量6000の限外濾過膜(旭化成:SIP-1013)を通過させ、644kgの分子量3000以下の区分(C液)を得た。ついで、C液を、逆浸透膜(メンブレンプロダクト:R-10)を通過させ、606kgの分子量500以下の区分(D液)を得た。

【0024】次に、このD液を、荷電性合成高分子をスキン層にした逆浸透膜(日東電工:NTR-7400)でカフェインを選択的に通過させ、543kgの粗カテキン溶液(E液)を得た。この粗カテキン液を凍結乾燥

し、5.5kgの粗カテキン粉末が得られた。

【0025】

【試験例】この発明により得たカテキンの動力について試験した所、図4、5の結果を得た。

【0026】抗変異原性は、サルモネラ菌のDNA損傷により誘発される、β-ガラクトシダーゼ活性を指標とし、S-9mixによって代謝活性化される変異原Trp-P-1とIQに対する抑制効果を測定した。結果は、図4、5に示した。カテキン類の中では、特にエピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、エピカテキンガレートに抗変異原性が見られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】カテキン類の構造式。

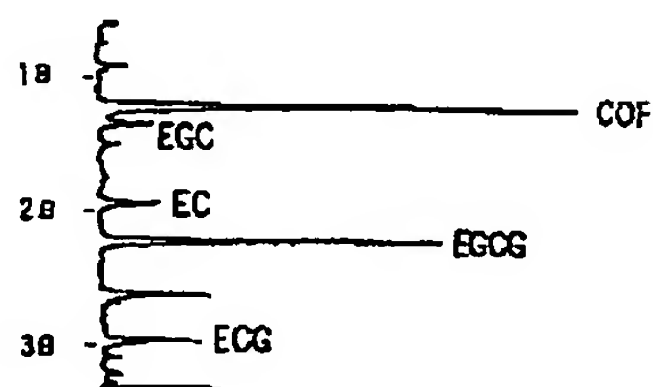
【図2】原料茶を熱水で抽出したエキスのHPLC分析チャート図。

【図3】分子量500以下の成分を含んだ通過液のHPLC分析チャート図。

【図4】変異原Trp-P-1に対するカテキンの抑制効果を測定した結果を表わす図。

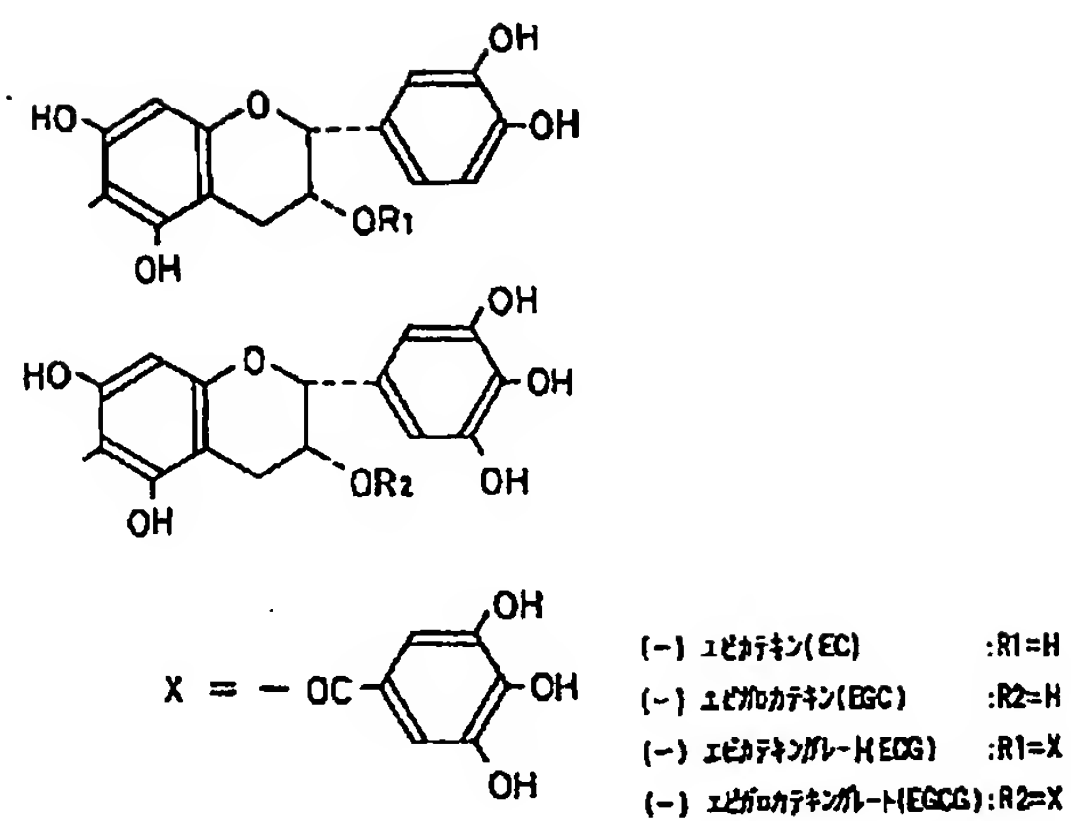
【図5】変異原IQに対するカテキンの抑制効果を測定した結果を表わす図。

【図3】

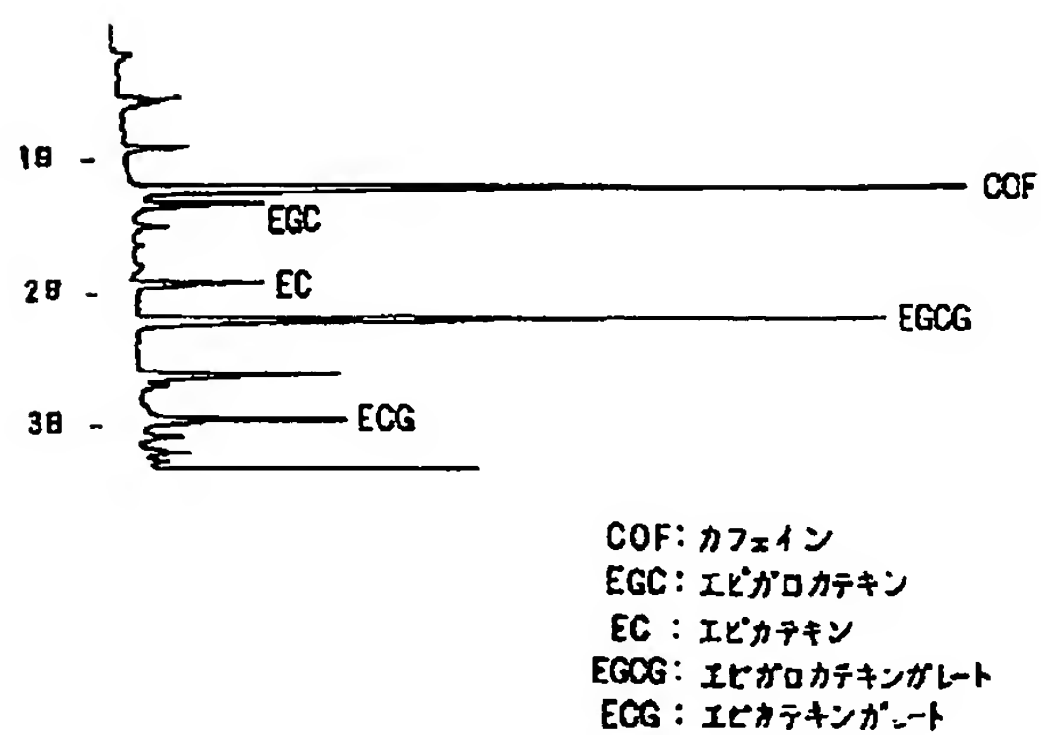


COF: カフェイン
EGC: エピガロカテキン
EC: エピカテキン
EGCG: エピガロカテキンガレート
ECG: エピカテキンガレート

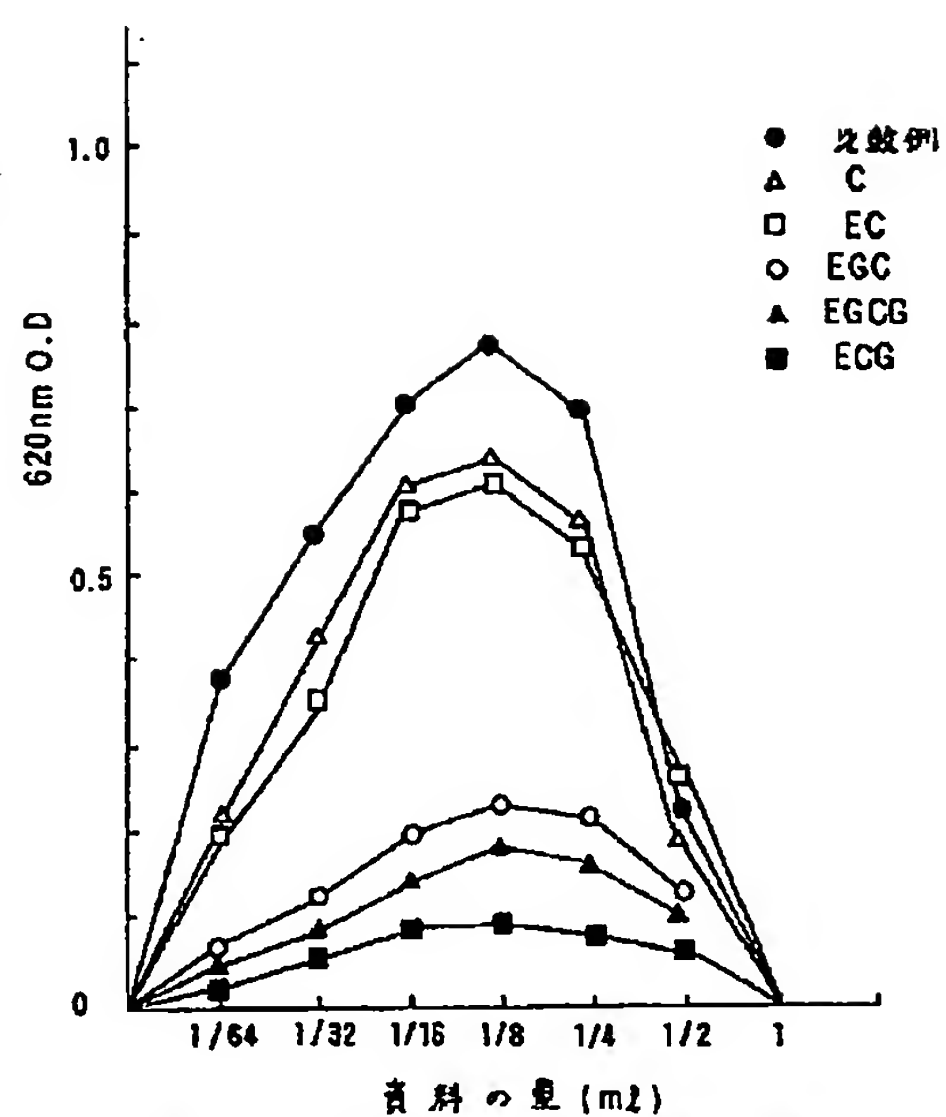
【図1】



【図2】

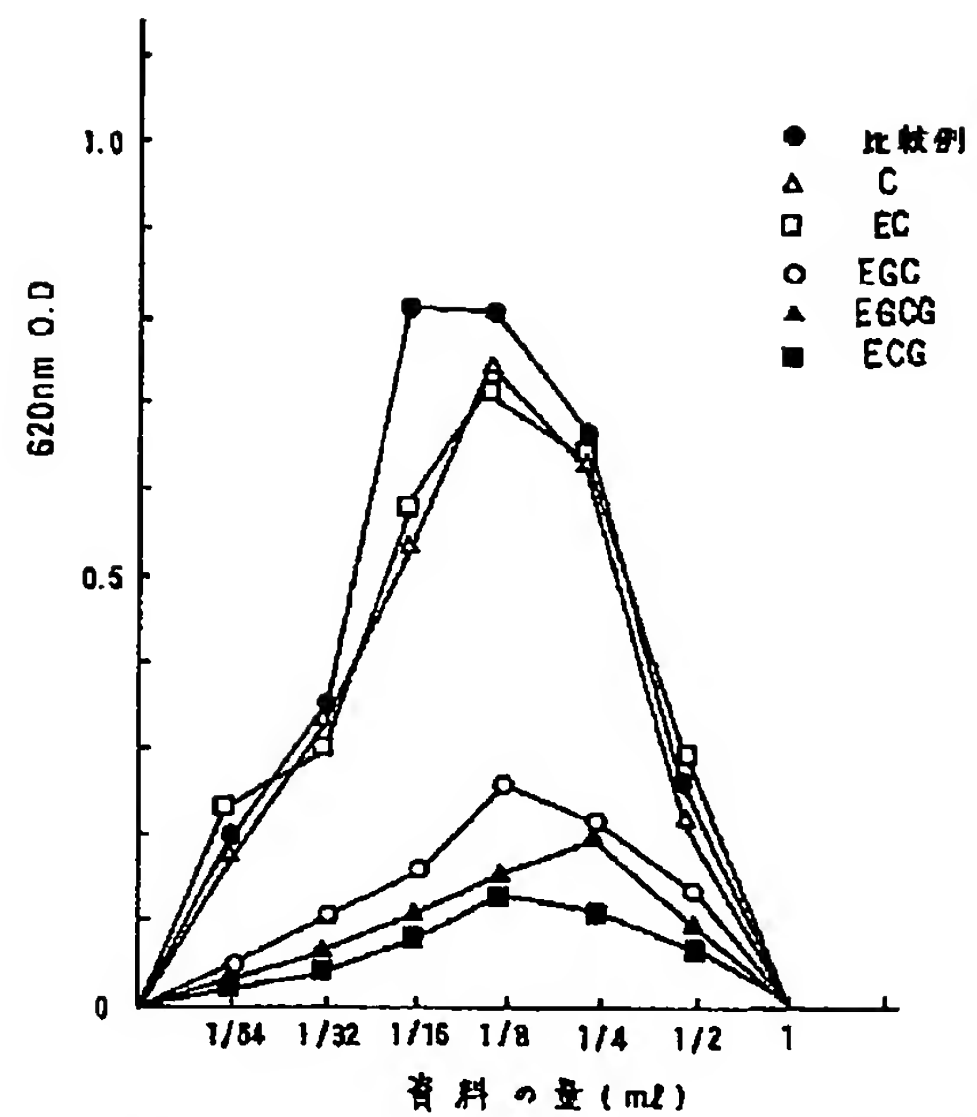


【図5】



変異原 I Q に対するカテキンの抗変異原性効果

【図4】



変異原 Trp-P-1 に対するカテキンの抗変異原性効果

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

// A23F 3/16

識別記号

庁内整理番号

2114-4B

F I

技術表示箇所